

Publication No 10-2002-0065245

Publication Date 2002-08-13

Application No 10-2001-0005673

Application Date 2001-02-06

Agent Hong-Du Kim

Inventor

Eun-Seok Choi

Seung-Jin Yeom

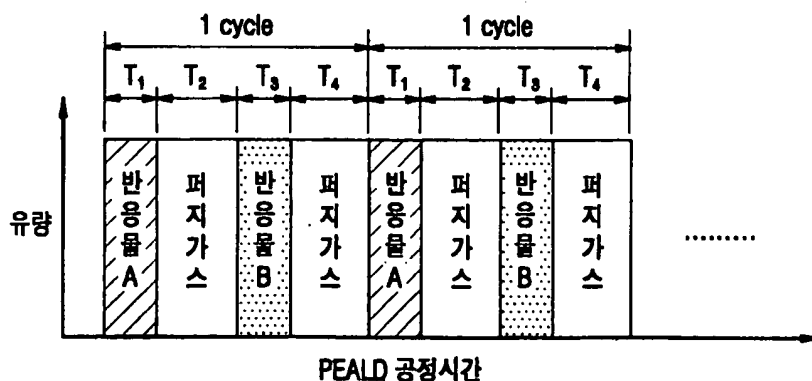
Applicant Hynix Semiconductor Inc.

Examination Not Requested

Title of Invention THIN FILM DEPOSITION METHOD USING PLASMA  
ENHANCED ATOMIC LAYER DEPOSITION METHOD**Abstract**

**PURPOSE:** A method for depositing a thin film using a PEALD(Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition) method is provided to enhance a depositing speed in a thin film deposition process by using the PEALD method.

**CONSTITUTION:** A semiconductor substrate is mounted on a substrate supporter within a reaction chamber of a PEALD device. A metal source is implanted into the semiconductor substrate during the time of T<sub>1</sub>. A purge gas as an inert gas is implanted therein during the time of T<sub>2</sub> and the remaining reactant is removed. A reaction gas is implanted therein during the time of T<sub>3</sub>. The reaction gas is excited to a state of plasma by driving a radio frequency generator. Inert gases such as nitrogen, helium, and argon are implanted into the reaction chamber in order to remove the remaining reaction gas.



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
H01L 21/205

(11) 공개번호 특2002-0065245  
(43) 공개일자 2002년08월13일

(21) 출원번호 10-2001-0005673  
(22) 출원일자 2001년02월06일  
(71) 출원인 주식회사 하이닉스반도체  
경기 이천시 부발읍 아미리 산136-1  
(72) 발명자 최은석  
서울특별시구로구구로5동49금호아파트1806호  
엄승진  
경기도이천시매월면사동리현대5차502-1704  
(74) 대리인 김홍두

심사청구 : 없음

(54) 피에이엘디법을 이용한 박막 증착방법

요약

PEALD(Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition)법을 이용하여 반도체 기판상에 형성되는 박막의 증착속도를 향상시키는 증착방법을 제공한다.

PEALD 장치의 반응챔버내에 반도체 기판을 실장하고, '반응물 A→퍼지가스→반응물 B→퍼지가스'의 주입주기를 가지는 1사이클의 증착 공정을 복수회 수행하여 원하는 두께의 박막을 형성하며, 반응물 B를 플라스마 상태로 도입하여 박막의 증착속도를 향상시킨다.

또한, '반응물 A→반응물 B'의 주입주기를 가지는 1사이클의 증착공정을 복수회 수행하며, 상기 반응물 B를 플라스마 상태로 주입하는 동시에, 반응물 B로서 퍼지와 반응을 동시에 행할 수 있는 반응가스로를 주입하는 것에 의해 박막의 증착속도를 향상시킨다.

도표도

도2

색인어

박막, 원자층, 산화막, 질화막, PEALD

발명자

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 사용되는 PEALD 장치의 구성을 개략적으로 나타낸 단면도.

도 2는 본 발명의 실시예 1의 PEALD법을 이용한 박막 증착방법을 설명하기 위한 반응물과 퍼지가스의 주입주기를 나타낸 그래프.

도 3는 본 발명의 실시예 2의 PEALD법을 이용한 박막 증착방법을 설명하기 위한 반응물 주입주기를 나타낸 그래프.

도 4는 종래 기술의 ALD법에 의한 박막 증착방법을 설명하기 위한 그래프.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

### 발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 반도체 기판 상에 원자층 박막을 형성하는 방법에 관한 것으로서, 특히 PEALD(Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition)법을 이용한 박막 증착 방법에 관한 것이다.

종래의 반도체 소자 제조공정에서는 반도체 기판상에 박막을 증착시키기 위하여 물리적 증착방법인 스퍼터링 공정을 많이 사용하였으나 기판표면에 단차가 형성되어 있는 경우 증착공정 시에 스텝커버리지 특성이 좋지 않다. 이에 따라 최근에는 금속유기물 전구체를 사용한 CVD(Chemical Vapor Deposition)법이 널리 이용되고 있다.

그러나, CVD장치를 이용한 박막 형성방법은 스텝 커버리지가 우수하고 생산성이 높은 장점을 가지고 있는 반면에, 증착되는 박막의 두께를 정밀하게 제어할 수 없다는 문제를 가지고 있다.

따라서, CVD장치를 이용하여 금속박막을 형성하는 경우에는 원자층 단위를 가지는 미소한 두께의 박막을 형성하는 것이 어려울 뿐만 아니라, 박막의 두께를 정밀하게 제어하기 어려운 문제가 있다.

이에 따라, 원자층 단위의 미소한 두께를 가지는 박막을 형성하는 방법으로서 ALD(Atomic Layer Deposition; 이하, ALD라 한다)법이 제안되었다.

ALD법은 CVD의 표면 증착만을 이용하는 박막 증착방법의 일종으로 먼저 반응챔버내에 설치되어 있는 반도체 기판의 표면 상에 형성하고자 하는 박막의 금속 소소스를 포함하는 반응을 A를 소정시간 동안 주입하여 흡착시키고, 불활성가스인 질소, 아르곤 및 헬륨 등의 퍼지가스를 주입하여 반응하지 않고 남아 있는 기체상태의 반응을 A를 제거한 후, 반도체 기판상에 흡착되어 있는 반응을 A를 치환시키기 위한 반응가스로서 반응을 B를 주입하여 반도체 기판 상에 흡착되어 있는 반응을 A에 치환반응(exchange reaction)을 유도하는 것에 의해 박막을 형성시킨다. 상기와 같이, '반응물 A→퍼지가스→반응물 B→퍼지가스'를 차례로 주입하여 한층의 박막을 형성시키는 것을 1사이클의 증착 공정으로 하여, 이 증착공정을 복수회 수행하는 것에 의해 원하는 두께를 가지는 박막을 형성한다.

그러나, ALD법에서는 반도체 기판상에 흡착되어 있는 반응물 A를 다른 반응물 B와 반응시키기 때문에, 반응물 A가 기판에서 분해되지 않는 낮은 온도범위에서 행해지며 이 온도에서 화학반응이 일어나기 위해서는 반응물 B의 반응성이 매우 커야한다. 예컨대, 유전체나 전극으로 사용되는 금속 산화물의 증착에서는 반응성이 큰 반응물 B로서 주로 물, 알콜, 오존 등이 사용되는데 이들중 물은 반응챔버에 흡착하여 쉽게 배기되지 않기 때문에 퍼지시간이 길어져 생산성이 낮아지고 파티클이 발생하여 박막의 균일도가 저하하는 문제가 발생한다.

또한 알콜은 반응성이 낮고, 오존은 반응 수명이 짧은 문제가 있다.

아울러, 금속 질화물의 증착시에는 반응성이 높은 반응물 B로서 주로 암모니아가 사용되지만 배기가 잘되지 않을뿐만 아니라 박막내에 불순물의 양이 많아지게된다. 또한 W, Al, Cu, Pt, Ir, Ru 등은 ALD방법에 의해 증착할 수 없다.

이하, 종래의 ALD법에 의해 박막을 형성하는 방법을 나타내고 있는 도 4를 참조하여 박막을 증착하는 방법에 대하여 설명하면 다음과 같다.

종래의 ALD법에 의한 박막 증착방법에 있어서는, ALD장치의 반응챔버내에, 반도체 기판 또는 그의 표면상에 절연막이 형성되어 있는 반도체 기판을 설치하고 반도체 기판의 표면에 증착되는 박막의 금속을 규정하는 금속 소소스를 반응물 A로서 T1 시간동안 주입하여 반도체 기판에 반응물 A를 흡착시킨다.

이어서, 반도체 기판의 표면에 흡착하지 않고 잔류하고 있는 반응물 A를 반응챔버내에서 제거하기 위해 불활성의 퍼지가스를 T2 시간동안 주입하여, 잔류하고 있는 반응물 A를 모두 제거한다.

그 다음, 반응챔버내에 반응가스인 반응물 B를 T3 시간동안 주입하여 반도체 기판의 표면에 흡착되어 있는 반응물 A를 반응물 B에 따르는 박막으로 치환시킨다.

이어서, 반응챔버내에 퍼지가스를 T4 시간동안 주입하여 반응하지 않고 남아있는 반응물 B를 제거한다.

상기한 바와 같이, 종래의 ALD법을 이용한 박막 증착방법은 '반응물 A→퍼지가스→반응물 B→퍼지가스'를 차례로 주입하는 주입주기를 1사이클로 하여 한층의 박막을 형성하며, 이러한 증착공정 사이클을 복수회 수행하는 것에 의해 원하는 두께의 박막을 형성한다.

그러나, 상술한 바와 같은 공정 단계를 가지는 종래의 ALD법에서는 반응물 A가 분해되지 않고 흡착만 되도록 반도체 기판의 온도를 낮게 유지하여야 하기 때문에, 반응물 B로서 질소를 사용하는 경우 질소는 이러한 조건에서는 전혀 증착하지 않는 불활성 가스이다. 따라서 종래의 방법으로 ALD 질화물 박막을 증착하기 위해서는 암모니아(NH<sub>3</sub>)와 같은 증착성이 뛰어난 반응물 B가 필요하지만 암모니아는 기판 이외의 부위에도 쉽게 흡착되어 제거하기 어렵고 완전히 제거되지 않을 경우 심각한 기상증착에 의해 파티클의 원인이 되기 때문에 '반응물 A→퍼지가스→반응물 B→퍼지가스'의 주입순서로 이루어지는 반응물 A의 주입주기가 길어져 원하는 두께의 박막을 증착하기 위해서는 긴 시간이 필요하게 되므로, 생산성을 저하시키는 문제가 있었다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 PEALD법을 이용하여 박막의 증착속도를 향상시키는 방법을 제공하는데 있다.

# 발명의 구성 및 작용

상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 실시예 1에 따른 PEALD법을 이용한 박막 증착방법에 의하면, 반응물과 퍼지가스를 반응물 A→퍼지가스→반응물 B→퍼지가스의 순서로 주입하는 주입주기를 가지며, 상기 반응물 B의 주입시에 플라즈마를 발생시켜 박막을 형성하는 것을 특징으로 한다.

또한, 금속 소오스로서 반응물 A를 주입하여 반도체 기판 상에 반응물 A를 흡착시키는 단계와, 퍼지가스를 주입하여 상기 반도체 기판 상에 흡착하지 않고 남아 있는 반응물 A를 제거하는 단계와, 반응가스로서 반응물 B를 주입하고 플라즈마를 발생시켜 상기 반도체 기판상에 흡착되어 있는 반응물 A를 상기 반응가스의 종류에 따른 박막으로 치환시키는 단계와, 퍼지가스를 주입하여 반응하지 않고 남아 있는 반응물 B를 제거하는 단계를 포함한다.

본 발명의 실시예 2에 따른 PEALD법을 이용한 절하를 박막 증착방법에 따르면, 반응물의 주입주기를 반응물 A-반응물 B로 설정하고, 상기 반응물 B를 플라즈마 상태로 주입하여 박막을 형성하는 것을 특징으로 한다.

또한, 금속 소오스로서 반응물 A를 주입하여 반도체 기판 상에 반응물 A를 흡착시키는 단계와, 반응가스로서 반응물 B를 주입하고 플라즈마를 발생시켜 상기 반도체 기판상에 흡착되어 있는 반응물 A를 상기 반응물 B의 종류에 따른 박막으로 치환시키는 단계를 포함한다.

실시예 1에 의한 박막 증착방법은, 반응물 A→퍼지가스→반응물 B→퍼지가스를 주입하는 4단계의 가스 주입주기를 반복 수행하는 구성을 가지고 있으며, 상기 반응물 B 주입시간 T3에 반응물 B를 플라즈마 상태로 여기시켜 박막의 증착을 촉진시키는 구성을 가지고 있다.

실시예 2에 의한 박막 증착방법은, 반응물 A→반응물 B를 주입하는 2단계의 주입주기를 반복 수행하는 구성을 가지고 있으며, 상기 반응물 B를 주입하는 시간 T2에 반응챔버내에 질소 플라즈마를 발생시키고, 반응물 B로서 불활성 가스를 사용하거나, 반응가스를 혼합하여 사용하는 것에 의해 반응과 퍼지가 동시에 행하여 지도록 하여 박막의 증착을 촉진시키는 구성을 가지고 있다.

상기 실시예 1, 2에서 반응챔버에 주입되는 반응물 A는 박막의 금속을 규정하는 금속 소오스이고, 반응물 B는 반응물 A를 치환시키는 반응가스이다.

이하, 첨부된 도면을 참조하여, 본 발명의 실시예를 상세히 설명한다.

도 1은 본 발명에서 사용되는 PEALD장치의 구성을 개략적으로 나타낸 단면도이다.

도 1에 도시되어 있는 바와 같이, 본 발명에 사용되는 PEALD장치(200)는 반응챔버(100)의 상단부의 중앙 부분에 가스 주입구(102)가 설치되어 있다. 이 가스주입구(102)에는 반응물 A, 반응물 B, 퍼지가스를 주입하는 가스 주입장치(104) 및 주입가스에 고주파를 가하여 플라즈마 상태로 여기시키는 고주파 발생기(106)가 접속되어 있다. 이 반응챔버(100)내에는 웨이퍼 리프트 핑거(108)에 의해 지지되며 가스 주입구(102)와 대향하도록 위치하여 반도체 기판(109)을 설치하는 기판 지지대(110)가 설치되어 있다. 이 반응챔버(100)의 하단부 외벽에는 석영램프 윈도우(112)가 설치되어 있으며, 이 석영램프 윈도우(112)의 하단에 이격되어 램프(114a)를 구비하는 램프모듈(114)이 설치되어 있다. 이 반응챔버(100)의 내부에는 내부 가스를 제거시켜 진공상태로 만들기 위한 진공채널(116)이 설치되어 있고, 반응챔버(100)의 하단부에 배기구(118)가 설치되어 있는 구성을 가지고 있다.

이러한 구성을 가지는 PEALD 장치(200)의 가스 주입장치(104)는 원자층 박막 형성시에 필요한 반응물 A, 반응물 B 및 퍼지가스의 유량을 제어하여 반응챔버(100)내에 주입할 수 있는 가스 제어매달(미도시)을 구비하고 있다.

이 PEALD 장치를 이용한 본 발명의 박막 증착방법은 반응물 B(반응가스)의 주입시에 이 반응물 B에 고주파를 가하여 플라즈마 상태로 여기시켜 반응챔버(100)에 주입하는 것을 특징점으로 하고 있다.

[실시예 1]

도 2는 본 발명의 실시예 1의 PEALD법을 이용한 박막 증착방법을 설명하기 위한 반응물과 퍼지가스의 주입주기를 나타낸 그래프이다.

이하, 도 2의 그래프를 참조하여 본 발명에 의한 박막 증착방법에 대하여 설명한다.

먼저, PEALD장치(200)의 반응챔버(100)내의 기판 지지대(110)에 반도체 기판을 설치하고, 내부를 진공상태로 만든 후에 반도체 기판에 50~500℃의 온도를 가하는 상태에서 형성하고자 하는 금속박막의 종류에 따른 금속 소오스를 반응물 A로서 T1 시간동안 주입한다.

이때, 반응물 A의 원활한 흐름과 화석을 위하여 불활성 가스를 혼합하여 주입한다.

상기한 바와 같은, 반응물 A를 생성하기 위한 원료로서는 고체, 액체, 기체 상태가 모두 사용될 수 있으며, 고체와 액체의 경우에는 가열하여 기체상태로 만든후에 반응챔버(100)에 주입한다.

이어서, 반응챔버(100)에 반응물 A의 주입을 중단하고, 불활성 가스로서 질소, 헬륨 및 아르곤 등의 퍼지 가스를 T2 시간동안 주입하여 반도체 기판(109)에 흡착되지 않고 잔류하는 반응물 A를 제거한다.

그 다음, 반도체 기판(109)상에 흡착되어 있는 반응물 A를 치환시킬 수 있는 성질을 가지고 있는 반응가스로서 반응물 B를 T3 시간동안 주입하는 동시에, 고주파 발생장치(106)를 구동하여 반응챔버(100)내에 주입되는 반응물 B를 플라즈마 상태로 여기시킨다.

이때, 플라즈마의 파워는 2000W이하이며, 플라즈마를 발생시키는 방식은 1) 반응물 B의 주입과 동시에 플라즈마가 발생하여 60초 이내의 소멸하도록 하는 방식, 2) 반응물 B의 주입후 60초 이내에 플라즈마가 발생하여 60초 이내의 소멸하도록 하는 방식, 3) 반응물 B의 주입전 60초 이내에 플라즈마가 발생하여

60초 이내의 소멸하도록 하는 방식을 선택적으로 적용할 수 있다.

따라서, 실시예 1에서는 반응물 B를 플라즈마 상태로 여기시켜 주입하는 시간은 60초 미만의 시간을 가지게 되며, 또한 반응물 B를 주입하기전 퍼지가스를 주입하는 T2 시간동안과 반응을 B를 주입하는 T3 시간 동안에 걸쳐 플라즈마를 발생시킬 수도 있다.

이와 같이, 반응물 B가 플라즈마 상태로 여기되는 것에 의해 반도체 기판(109)상에 흡착되어 있는 반응물 A에 반응물 B가 작용하여 반응물 A를 반응물 B의 종류에 따르는 박막으로 치환시킨다.

이어서, 반응물 B의 주입을 중단하고, 반응챔버(100)에 불활성 가스로서, 질소, 헬륨 및 아르곤 등의 가스를 주입하여, 반도체 기판상에 증착하지 않고 남아있는 반응물 B를 제거한다.

상술한 바와 같이, 본 발명의 실시예 1에 의한, 질화물 박막 증착방법은 '반응물 A→퍼지가스→반응물 B→퍼지가스'를 소정의 시간 간격으로 차례로 주입하는 것에 의해 한층의 박막을 증착하는 과정을 1사이클의 증착공정으로 하고 있으며, 이러한 1사이클의 증착 공정을 반복하여 수행하는 것에 의해 원하는 두께로 적층되어 있는 박막을 형성할 수 있다.

아울러, '반응물 A→반응물 A→퍼지가스→퍼지가스→반응물 B(플라즈마)→퍼지가스'의 주입주기를 적용하여 이원계 또는 삼원계의 금속막을 형성하는 경우에, 각각의 금속 소오스를 시차를 두고 반응챔버에 주입할 수도 있다.

이하, 도 2를 참조하여 실시예 1의 증착방법을 이용하여 산화막, 질화막, 탄화막, 실리사이드막을 형성하는 방법에 대하여 설명한다.

### 1. 산화물 박막 증착방법

먼저, 반응챔버(200)내에 반도체 기판(109)을 설치하고 Al, Si, Ti, Ga, Ba, Co, Sr, V, Zr, Nb, Ru, Ba, La, Hf, Ta, Ir, Pb, Bi 소오스 또는 이들의 혼합물 소오스를 반응물 A로서 T1 시간동안 주입하여, 반도체 기판(109)상에 반응물 A를 흡착시킨다.

이어서, 반응물 A의 주입을 중단하고, T2 시간동안 불활성의 퍼지가스를 반응챔버(200)에 주입하여 반응하지 않고 남아 있는 반응물 A를 제거한다.

그 다음, 퍼지가스의 주입을 중단하고, 반응물 B로서 산소, N<sub>2</sub>O 또는 이들의 혼합물 가스를 플라즈마 상태로 여기시켜 T3 시간동안 주입하여 반도체 기판(109)상에 흡착되어 있는 반응물 A를 산화막으로 치환시킨다.

이때, 반응물 B로서 사용되는 산소 및 N<sub>2</sub>O는 1주입주기내에서 동시에 주입할 수 있으며, 또한 각각의 주입 주기에서 반응물 B의 종류를 규칙적 또는 임의로 바꾸어 주입할 수도 있다.

또한, 반응물 B로서 주입되는 산소 또는 N<sub>2</sub>O에 H<sub>2</sub>, He, N<sub>2</sub>, Ne, Ar, Kr Xe 가스중 하나 이상을 더욱 혼합하여 주입할 수도 있다.

이어서, 반응물 B의 주입을 중단하고 불활성의 퍼지가스를 T4 시간동안 주입하여 반응하지 않고 남아있는 반응물 B를 제거한다.

이와 같이, 4단계의 주입주기를 1사이클의 증착 공정으로 하여, 이 공정을 복수회 반복하는 것에 의해 원하는 두께의 산화물 박막을 형성한다.

### 2. 질화물 형성방법

먼저, 반응챔버(200)내에 반도체 기판(109)을 설치하고 B, Al, Si, Ti, Ga, Ge, Sr, Zr, Nb, Mo, Ru, Hf, Ta, V 소오스 또는 이들의 혼합물 소오스를 반응물 A로서 T1시간동안 주입하여, 반도체 기판(109)상에 반응물 A를 흡착시킨다.

이어서, 반응물 A의 주입을 중단하고, T2 시간동안 불활성의 퍼지가스를 반응챔버(200)에 주입하여 반응하지 않고 남아 있는 반응물 A를 제거한다.

그 다음, 퍼지가스의 주입을 중단하고, 반응물 B로서 질소 또는 암모니아를 플라즈마 상태로 여기시켜 T3 시간동안 주입하여 반도체 기판상에 흡착되어 있는 반응물 A를 질화막으로 치환시킨다.

이때, 반응물 B로서 사용되는 질소 및 암모니아는 1주입주기내에서 동시에 주입할 수 있으며, 또한 각각의 주입주기에서 반응물 B의 종류를 규칙적 또는 임의로 바꾸어 주입할 수도 있다.

또한, 반응물 B로서 주입되는 질소 또는 암모니아에 H<sub>2</sub>, He, N<sub>2</sub>, Ne, Ar, Kr Xe 가스중 하나 이상을 더욱 혼합하여 주입할 수도 있다.

이어서, 반응물 B의 주입을 중단하고 불활성의 퍼지가스를 T4 시간동안 주입하여 반응하지 않고 남아있는 반응물 B를 제거한다.

이와 같이, 4단계의 주입주기를 1사이클의 증착 공정으로 하여, 이 공정을 복수회 반복하는 것에 의해 원하는 두께의 질화막을 형성한다.

### 3. 탄화물 증착방법

먼저, 반응챔버(200)내에 반도체 기판(109)을 설치하고 Al, Si, Ti, Zr, Mo, Ru, Hf, Ta, V 소오스 또는 이들의 혼합물 소오스를 반응물 A로서 T1시간동안 주입하여, 반도체 기판(109)상에 반응물 A를 흡착시킨다.

이어서, 반응물 A의 주입을 중단하고, T2 시간동안 불활성의 퍼지가스를 반응챔버(200)에 주입하여 반응

하지 않고 남아 있는 반응을 A를 제거한다.

그 다음, 퍼지가스의 주입을 중단하고, 반응을 B로서 메탄, 에탄, 프로판 등의 탄화수소를 플라즈마 상태로 여기시켜서 T3 시간동안 주입하여 반도체 기판상에 흡착되어 있는 반응을 A를 탄화막으로 치환시킨다.

이때, 반응을 B로서 사용되는 메탄, 에탄 및 프로판 등의 탄화수소를 1주입주기내에서 동시에 주입할 수 있으며, 또한 각각의 주입주기에서 반응을 B의 종류를 규칙적 또는 임의로 바꾸어 주입할 수도 있다.

또한, 반응을 B로서 주입되는 메탄, 에탄 및 프로판 등의 탄화수소에  $H_2$ , He,  $N_2$ , Ne, Ar, Kr Xe 가스중 하나 이상을 더욱 혼합시켜 주입할 수도 있다.

이어서, 반응을 B의 주입을 중단하고 불활성의 퍼지가스를 T4 시간동안 주입하여 반응하지 않고 남아 있는 반응을 B를 제거한다.

이와 같이, 4단계의 주입주기를 1사이클의 증착 공정으로 하며, 이 공정을 복수회 반복하는 것에 의해 원하는 두께의 탄화물 박막을 형성한다.

#### 4. 실리콘사이드 박막 형성방법

먼저, 반응챔버(200)내에 반도체 기판(109)을 실장하고 Al, Ti, Co, Ga, Ge, As, Zr, Mo, Ru, Hf, Ta, W, Pt 소오스 또는 이들의 혼합물 소오스를 반응물 A로서 T1시간동안 주입하여, 반도체 기판(109)상에 반응물 A를 흡착시킨다.

이어서, 반응을 A의 주입을 중단하고, T2 시간동안 불활성의 퍼지가스를 반응챔버(200)에 주입하여 반응하지 않고 남아 있는 반응을 A를 제거한다.

그 다음, 퍼지가스의 주입을 중단하고, 반응을 B로서  $SiH_4$ ,  $SiH_2$ ,  $Cl_2$ ,  $SiCl_4$ ,  $Si_2H_xCl_{6-x}$ ( $x=0-6$ ) 가스를 플라즈마 상태로 T3 시간동안 주입하여 반도체 기판상에 흡착되어 있는 반응을 A를 실리콘사이드 박막으로 치환시킨다.

이때, 반응을 B로서 사용되는  $SiH_4$ ,  $SiH_2$ ,  $Cl_2$ ,  $SiCl_4$ ,  $Si_2H_xCl_{6-x}$ ( $x=0-6$ )는 1주입 주기내에서 동시에 주입될 수 있으며, 또한 각각의 주입주기에서 반응을 B의 종류를 규칙적 또는 임의로 바꾸어 주입할 수도 있다.

또한, 반응을 B로서 주입되는  $SiH_4$ ,  $SiH_2$ ,  $Cl_2$ ,  $SiCl_4$ ,  $Si_2H_xCl_{6-x}$ ( $x=0-6$ )에  $H_2$ , He,  $N_2$ , Ne, Ar, Kr Xe 가스중 하나 이상을 더욱 혼합하여 주입할 수도 있다.

이어서, 반응을 B의 주입을 중단하고 불활성의 퍼지가스를 T4 시간동안 주입하여 반응하지 않고 남아 있는 반응을 B를 제거한다.

이와 같이, 4단계의 주입주기를 1사이클의 증착 공정으로 하며, 이 공정을 복수회 반복하는 것에 의해 원하는 두께의 실리콘사이드 박막을 형성한다.

[실시예 2]

도 3는 본 발명의 실시예 2의 PEALD법을 이용한 박막 증착방법을 설명하기 위한 주입주기를 나타낸 그래프이다.

본 발명의 실시예 2에서는 '반응물 A→반응물 B'의 주입주기를 1사이클의 증착공정으로 하고 있다. 따라서, 실시예 2는 실시예 1에서 퍼지가스를 주입하는 T2 시간동안에 반응물 B를 주입한다.

또한, 실시예 2의 다른 증착방법으로서 반응물 B를 먼저 플라즈마 상태로 주입하고, 이어서 반응물 A를 주입하는 '반응물 B(플라즈마)→반응물 A'의 주입주기에 따라 박막을 형성하는 방법을 적용할 수도 있다.

이하, 실시예 2에 의한 박막 증착방법을 도 3를 참조하여 설명하면 다음과 같다.

먼저, 반응챔버(100)내에 반도체 기판(109)을 실장하고, 반도체 기판의 온도를 50~500°C의 범위로 유지하는 분위기에서 형성하고자 하는 박막의 금속 소오스로서 반응물 A를 T1 시간동안, 예컨대 0.01 내지 60 초 동안 주입하여 반도체 기판(109)의 표면에 반응물 A를 흡착시킨다.

이어서, 반응물 A의 주입을 중단하고, 반도체 기판(109)상에 흡착되어 있는 반응물 A를 치환시킬 수 있는 반응가스로서 질소를 함유하는 가스 또는 산소를 포함하는 가스를 T2 시간동안 주입하여 반도체 기판(109)상에 흡착되어 있는 반응물 A를 질화막 또는 산화막으로 치환시킨다.

이때, 반응물 B에 2000W 이하의 플라즈마를 가하여 주입하며, 그의 주입시간 T2를 0.01~60초내의 범위가 되도록 설정한다.

또한, 반응물 B를 플라즈마 상태로 여기시켜 주입하는 플라즈마 주입시간  $T_p$ 는 도 3에 도시되어 있는 바와 같이, 반응물 B의 주입시간 T2 보다 짧은 시간, 예컨대  $T_2 > T_p$ 로 설정할 수 있으며,  $T_2 = T_p$ 로 설정할 수도 있다.

예컨대, 반응물 B를 주입하는 시간 T2가 플라즈마를 주입하는 시간  $T_p$  보다 큰 경우에는, 상기 주입시간 T2중 중반부의 시간동안  $T_p$ 에 반응물 B를 플라즈마 상태로 여기시켜 주입한다.

마지막, 반응물 B를 주입하는 T2 시간동안에 퍼지가스로서 불활성의 가스를 주입하는 동시에, 반응물 B를 플라즈마 상태로 여기시키는 것에 의해 반응과 퍼지가 동시에 일어날 수 있도록 할 수 있으며, 또한 퍼지가스로 사용되는 질소를 플라즈마상태로 도입하여 질화물 박막을 형성할 수도 있다.

예컨대, 반응물 B를 주입하는 T2시간동안에 질소를 퍼지가스 및 반응가스로주입하거나, 또는 질소와 암모니아 가스를 주입하고, 플라즈마를 발생시켜 질화물 박막을 형성하는 것이 가능하다. 또한 산화물 박막을 형성하기 위하여 반응물 B로서 산소,  $N_2O$  또는 이들의 혼합물 가스를 플라즈마 상태로 여기시켜 반응챔버

에 주입한다.

따라서, 실시예 2에 의한 박막 형성방법은 실시예 1에 비교하여 퍼지가스를 주입하는 단계를 생략하는 결과를 가져오게 되어, 2단계의 주입주기에 의해 박막이 형성되므로 박막 증착공정 시간을 단축할 수 있게 된다.

이하, 실시예 2의 방법에 의해 산화물 박막 및 질화물 박막을 형성하는 방법에 대하여 구체적으로 설명한다.

#### 1. 산화물 박막 증착방법

먼저, 반응챔버(200)내에 반도체 기판(109)을 실장하고, Al, Si, Ti, Ba, Ga, Co, Sr, V, Zr, Nb, Ru, Ba, La, Hf, Ta, Ir, Pb, Bi 소오스 또는 이들의 혼합물 소오스를 반응물 A로서 T1시간동안(0.01~60초) 주입하여, 반도체 기판(109)상에 반응물 A를 흡착시킨다.

이어서, 반응물 A의 주입을 중단하고, T2 시간동안(0.01~60초) 반응물 B로서 산소, N<sub>2</sub>O 또는 이들의 혼합물 가스를 플라즈마 상태로 여기시켜서 주입하는 것에 의해 반도체 기판(109)상에 흡착되어 있는 반응물 A를 산화막으로 치환시킨다.

이때, 상술한 바와 같이, 반응물 B를 주입하는 T2 시간동안의 전반에 걸쳐 플라즈마를 발생시키거나 또는 T2 시간 보다 짧은 Tp 시간동안만 플라즈마를 발생시킬 수도 있다.

또한, 반응물 B로서 주입되는 산소 및 N<sub>2</sub>O를 1주입주기내에서 동시에 주입하거나, 각각의 주입주기에서 반응물 B의 종류를 규칙적 또는 임의로 바꾸어 주입할 수도 있다.

아울러, 실시예 2에서는 다른 증착방법의 일례로서 반응물 B를 먼저 플라즈마 상태로 주입하고, 이어서 반응물 A를 주입하는 반응물 B(플라즈마 상태)→반응물 A의 주입주기에 따라 산화막을 형성하는 방법을 적용할 수도 있다.

상술한 바와 같은 산화물 박막을 증착하는 방법은 반응물 B를 산소, N<sub>2</sub>O 또는 이들의 혼합물 가스를 사용하는 것에 의해 반응물과 퍼지가 동시에 일어나도록 하는 구성을 가지고 있다.

또한, 반응물 B로서 주입되는 산소, N<sub>2</sub>O 또는 이들의 혼합물 가스에 He, N<sub>2</sub>, Ne, Ar, Kr, Xe중 하나 이상의 가스를 더욱 혼합하여 주입할 수도 있다.

이와 같이 실시예 2에 의한 방법은 반응물 A→반응물 B의 주입주기를 반복하는 것에 의해 원하는 두께의 산화물 박막을 형성할 수 있으므로, 산화물 박막의 증착속도가 향상된다.

#### 2. 질화물 박막 증착방법

먼저, 반응챔버(200)내에 반도체 기판(109)을 실장하고 기판의 온도를 50~500℃로 유지하는 상태에서 B, Al, Si, Ti, Ga, Be, Sr, Zr, Nb, Mo, Ru, Hf, Ta, V 소오스 또는 이들의 혼합물 소오스를 반응물 A로서 T1시간동안(0.01~60초)주입하여, 반도체 기판(109)상에 반응물 A를 흡착시킨다.

이어서, 반응물 A의 주입을 중단하고, T2 시간동안(0.01~60초) 반응물 B로서 질소 또는 질소와 암모니아가 혼합된 가스를 주입하여 반도체 기판상에 흡착되어 있는 반응물 A를 질화물 박막으로 치환시킨다.

이때, 반응물 B로서 주입되는 질소 또는 질소와 암모니아가 혼합된 가스에 H<sub>2</sub>, He, N<sub>2</sub>, Ne, Ar, Kr Xe 가스중 하나 이상을 혼합하여 주입할 수도 있다.

또한, 반응물 B를 주입하는 T2 시간동안의 전반에 걸쳐 플라즈마를 발생시키거나 또는 T2 시간중 일부시간 Tp만 플라즈마를 발생시킬 수도 있다.

또한, 반응물 B로서 주입되는 질소 및 암모니아를 1주입주기내에서 동시에 주입하거나, 각각의 주입주기에서 반응물 B의 종류를 규칙적 또는 임의로 바꾸어 주입할 수도 있다.

상술한 바와 같은 산화물 박막을 증착하는 방법은 반응물 B로서 질소가스를 플라즈마 상태로 주입하는 것에 의해 반도체 기판상에 흡착되어 있지 않은 반응물 A를 퍼지시켜 제거하는 동시에, 질소가 반응물 A에 반응하여 질화막으로 치환시키므로 퍼지와 반응이 동시에 일어나게 된다.

이와 같이 실시예 2에 의한 방법은 반응물 A→반응물 B의 주입주기를 반복하는 것에 의해 원하는 두께의 질화물 박막을 형성할 수 있으므로, 질화물 박막의 증착속도가 향상된다.

#### 발명의 효과

본 발명의 실시예 1에 따른 박막 증착방법에 따르면, 반응물 A→퍼지가스→반응물 B→퍼지가스를 주입하는 4단계의 가스 주입주기를 반복 수행하며, 반응물 B의 주입시간동안 T3에 반응물 B를 플라즈마 상태로 여기시켜 반응챔버내에 주입하는 것에 의해, 반도체 기판 상에 형성되는 박막의 증착속도를 촉진시켜 생산성을 향상시킬 수 있다.

본 발명의 실시예 2에 따른 박막 증착방법에 따르면, 반응물 A→반응물 B를 주입하는 2단계의 가스 주입주기를 반복 수행하며, 퍼지가스를 주입하는 T2시간 동안에 플라즈마를 반응챔버에 도입하여 박막의 증착속도를 촉진시켜 생산성을 향상시킬 수 있다.

본 발명의 실시예 1, 2에 따르면, 탈착이 어려운 반응가스를 사용하지 않고도 박막을 형성할 수 있어, 반응챔버의 클리닝 시간을 감소시킬 수 있으므로 생산성을 향상시킬 수 있다. 아울러, 반응물 A, 퍼지가스 및 반응물 B 간의 반응이 없는 온도에서 ALD를 가능하게 하며 CVD 효과를 제거할 수 있다.

또한, 반응챔버내에 도입되는 플라즈마의 균일도에 따라 박막의 균일도가 결정되므로 균일도의 향상과 대면적화가 용이한 장점을 가지고 있으며, 1사이클의 주입주기마다 플라즈마를 발생시키는 것에 의해 박막 내의 불순물을 감소시킬 수 있다.

#### (5) 청구의 범위

##### 청구항 1

PEALD법을 이용한 박막 증착방법에 있어서,  
반응물과 퍼지가스를 '반응물 A→퍼지가스→반응물 B→퍼지가스'의 순서로 주입하는 주입주기를 가지며,  
상기 반응물 B의 주입시에 플라즈마를 발생시켜 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는 PEALD법을 이용한 박막 증착방법.

##### 청구항 2

금속 소오스로서 반응물 A를 주입하여 반도체 기판 상에 반응물 A를 흡착시키는 단계와,  
퍼지가스를 주입하여 상기 반도체 기판 상에 흡착하지 않고 남아 있는 반응물 A를 제거하는 단계와,  
반응가스로서 반응물 B를 주입하고 플라즈마를 발생시켜 상기 반도체 기판상에 흡착되어 있는 반응물 A를 상기 반응물 B의 종류에 따른 박막으로 치환시키는 단계와,  
퍼지가스를 주입하여 반응하지 않고 남아 있는 반응물 B를 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 PEALD법을 이용한 박막 증착방법.

##### 청구항 3

제 1 항에 있어서,  
상기 주입주기는 '퍼지가스→반응물 A→퍼지가스→반응물 B', '반응물 B→퍼지가스→반응물 A→퍼지가스' 및 '퍼지가스→반응물 B→퍼지가스→반응물 A' 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 PEALD법을 이용한 박막 증착방법.

##### 청구항 4

제 1, 2, 3 항중 어느 한 항에 있어서,  
상기 반응물 A의 주입시간은 60초 이내인 것을 특징으로 하는 PEALD법을 이용한 박막 증착방법.

##### 청구항 5

제 1, 2, 3 항중 어느 한 항에 있어서,  
상기 반응물 B의 주입시간은 60초 이내인 것을 특징으로 하는 PEALD법을 이용한 박막 증착방법.

##### 청구항 6

제 1, 2, 3항중 어느 한 항에 있어서,  
상기 플라즈마는 반응물 B의 주입과 동시에 발생되며 60초 이내에 소멸되는 것을 특징으로 하는 PEALD법을 이용한 박막 증착방법.

##### 청구항 7

제 1, 2, 3항중 어느 한 항에 있어서,  
상기 플라즈마는 반응물 B의 주입후 60초내에 발생하며 60초 이내에서 소멸되는 것을 특징으로 하는 PEALD법을 이용한 박막 증착방법.

##### 청구항 8

제 1, 2, 3 항중 어느 한 항에 있어서,  
상기 플라즈마는 반응물 B의 주입전 60초내에 발생하며 60초 이내에 소멸되는 것을 특징으로 하는 PEALD법을 이용한 박막 증착방법.



**청구항 9**

제 1, 2, 3 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 반응물 A는 Al, Si, Ti, Ga, Ge, Co, Sr, V, Zr, Nb, Ru, Ba, La, Hf, Ta, Ir, Pb, Bi 중 어느 하나의 소오스 또는 이들의 혼합물 소오스이고,

상기 반응물 B는 산소 또는  $N_2O$ 인 것을 특징으로 하는 PEALD법을 이용한 박막 증착방법.

**청구항 10**

제 9 항에 있어서,

상기 반응물 B의 산소 및  $N_2O$ 를 1주입 주기내에서 동시에 주입하는 것을 특징으로 하는 PEALD법을 이용한 박막 증착방법.

**청구항 11**

제 9 항에 있어서,

상기 반응물 B의 산소 및  $N_2O$ 를 각각의 주입주기에서 규칙적 또는 임의로 바꾸어 주입하는 것을 특징으로 하는 PEALD법을 이용한 박막 증착방법.

**청구항 12**

제 9 항에 있어서,

상기 반응물 B는  $H_2$ , He,  $N_2$ , Ne, Ar, Kr, Xe 중 하나 이상의 가스를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 PEALD법을 이용한 박막 증착방법.

**청구항 13**

제 1, 2, 3 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 반응물 A는 B, Al, Si, Ti, Ga, Ge, Sr, Zr, Nb, Mo, Ru, Hf, Ta, W 중 어느 하나의 소오스 및 이들의 혼합물 소오스이고,

상기 반응물 B는 질소인 것을 특징으로 하는 PEALD법을 이용한 박막 증착방법.

**청구항 14**

제 13 항에 있어서,

상기 반응물 B의 질소 및 암모니아는 1주입주기내에서 동시에 주입하는 것을 특징으로 하는 PEALD 법을 이용한 박막 증착방법.

**청구항 15**

제 13 항에 있어서,

상기 반응물 B의 질소 및 암모니아는 각각의 주입주기에서 규칙적 또는 임의로 바꾸어 주입하는 것을 특징으로 하는 PEALD 법을 이용한 박막 증착방법.

**청구항 16**

제 13 항에 있어서,

상기 반응물 B는  $H_2$ , He,  $N_2$ , Ne, Ar, Kr, Xe 중 하나 이상의 가스를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 PEALD 법을 이용한 박막 증착방법.

**청구항 17**

제 1, 2, 3 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 반응물 A는 Al, Si, Ti, Zr, Mo, Ru, Hf, Ta, W 중 어느 하나의 소오스 또는 이들의 혼합물 소오스 이고,

상기 반응물 B는 메탄, 에탄 및 프로판 가스인 것을 특징으로 하는 PEALD법을 이용한 박막 증착방법.

#### 청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 반응물 B로서 메탄, 에탄, 프로판 가스를 1주입주기 내에서 동시에 주입하는 것을 특징으로 하는 PEALD법을 이용한 박막 증착방법.

#### 청구항 19

제 17 항에 있어서,

상기 반응물 B로서 메탄, 에탄, 프로판 가스를 각각 주입주기에서 규칙적 또는 임의로 바꾸어 주입하는 것을 특징으로 하는 PEALD법을 이용한 박막 증착방법.

#### 청구항 20

제 17 항에 있어서,

상기 반응물 B는  $H_2$ , He,  $N_2$ , Ne, Ar, Kr, Xe 중 하나 이상의 가스를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 PEALD 법을 이용한 박막 증착방법.

#### 청구항 21

제 1, 2, 3 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 반응물 A는 Al, Ti, Co, Ba, Ge, As, Zr, Nb, Ru, Hf, Ta, W, Pt 중 어느 하나의 소오스 또는 이들의 혼합물 소오스이고,

상기 반응물 B는  $SiH_4$ ,  $SiH_2$ ,  $Cl_2$ ,  $SiCl_4$ ,  $SiH_xCl_{6-x}$  ( $x=6$ ) 가스중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 PEALD법을 이용한 박막 증착방법.

#### 청구항 22

제 21 항에 있어서,

상기 반응물 B로서  $SiH_4$ ,  $SiH_2$ ,  $Cl_2$ ,  $SiCl_4$ ,  $SiH_xCl_{6-x}$  ( $x=6$ ) 가스를 1주입주기내에서 동시에 주입하는 것을 특징으로 하는 PEALD법을 이용한 박막 증착방법.

#### 청구항 23

제 21 항에 있어서,

상기 반응물 B로서  $SiH_4$ ,  $SiH_2$ ,  $Cl_2$ ,  $SiCl_4$ ,  $SiH_xCl_{6-x}$  ( $x=6$ ) 가스를 각각의 주입주기에서 규칙적 또는 임의로 바꾸어 주입하는 것을 특징으로 하는 PEALD법을 이용한 박막증착방법.

#### 청구항 24

제 21 항에 있어서,

상기 반응물 B는  $H_2$ , He,  $N_2$ , Ne, Ar, Kr, Xe 중 하나 이상의 가스를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 PEALD 법을 이용한 박막 증착방법.

#### 청구항 25

PEALD 법을 이용한 박막 증착방법에 있어서,

반응물의 주입주기를 '반응물 A-반응물 B'로 설정하고,

상기 반응물 B를 플라즈마 상태로 주입하여 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는 PEALD 법을 이용한 박막 증착방법.

#### 청구항 26

금속 소오스로서 반응을 A를 주입하여 반도체 기판 상에 반응을 A를 흡착시키는 단계와,  
반응가스로서 반응을 B를 주입하고 플라즈마를 발생시켜 상기 반도체 기판상에 흡착되어 있는 반응을 A를  
상기 반응을 B의 종류에 따른 박막으로 치환시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 PEALD법을 이용  
한 박막 증착방법.

**청구항 27**

제 25 항에 있어서,

상기 주입주기를 '반응물 B→반응물 A'로 하는 것을 특징으로 하는 PEALD법을 이용한 박막 증착방법.

**청구항 28**

제 25, 26, 27 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 반응을 A의 주입시간을 0.01~60초 이내로 하는 것을 특징으로 하는 PEALD 법을 이용한  
박막증착방법.

**청구항 29**

제 25, 26, 27 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 반응을 B의 주입시간을 0.01~60초 이내로 하는 것을 특징으로 하는 PEALD 법을 이용한  
박막증착방법.

**청구항 30**

제 25, 26, 27 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 플라즈마는 반응을 B를 주입하는 시간동안만 발생하는 것을 특징으로 하는 PEALD법을 이용한 박막증  
착방법.

**청구항 31**

제 25, 26, 27 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 플라즈마는 반응을 B를 주입하는 시간동안의 일부 시간동안만 발생하는 것을 특징으로 하는 PEALD법  
을 이용한 박막 증착방법.

**청구항 32**

제 25, 26, 27 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 반응을 A는 Al, Si, Ti, Ga, Ge, Co, Sr, V, Zr, Nb, Ru, Ba, La, Hf, Ta, Ir, Pb, Bi중 어느 하나  
의 소오스 또는 이들의 혼합물 소오스이고,

상기 반응을 B는 산소 또는  $N_2O$  인 것을 특징으로 하는 PEALD법을 이용한 박막 증착방법.

**청구항 33**

제 32 항에 있어서,

상기 반응을 B로서 산소 및  $N_2O$ 를 1주입주기내에 동시에 주입되는 것을 특징으로 하는 PEALD법을 이용한  
집화물 박막 증착방법.

**청구항 34**

제 32 항에 있어서,

상기 반응을 B로서 산소 및  $N_2O$ 는 각각의 주입주기에서 규칙적 또는 임의로 바꾸어 주입하는 것을 특징으  
로 하는 PEALD법을 이용한 박막 증착방법.

**청구항 35**

제 32 항에 있어서,

상기 반응물 B는 He, Ne, Ar, Kr, Xe 가스중 하나 이상을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 PEALD법을 이용한 박막 증착방법.

**형구항 36**

제 25, 26, 27 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 반응물 A는 B, Al, Si, Ti, V, Ga, Zr, Mo, Nb, Ru, Hf, Ta, W, Ir중 어느 하나의 소오스 또는 이들의 혼합물 소오스이고,

상기 반응물 B는 질소인 것을 특징으로 하는 PEALD법을 이용한 박막 증착방법.

**형구항 37**

제 36 항에 있어서,

상기 반응물 B로서 질소 및 암모니아를 1주입주기내에 동시에 주입하는 것을 특징으로 하는 PEALD법을 이용한 질화를 박막 증착방법.

**형구항 38**

제 36 항에 있어서,

상기 반응물 B로서 질소 및 암모니아를 각각의 주입주기에서 규칙적 또는 임의로 바꾸어 주입하는 것을 특징으로 하는 PEALD법을 이용한 박막 증착방법.

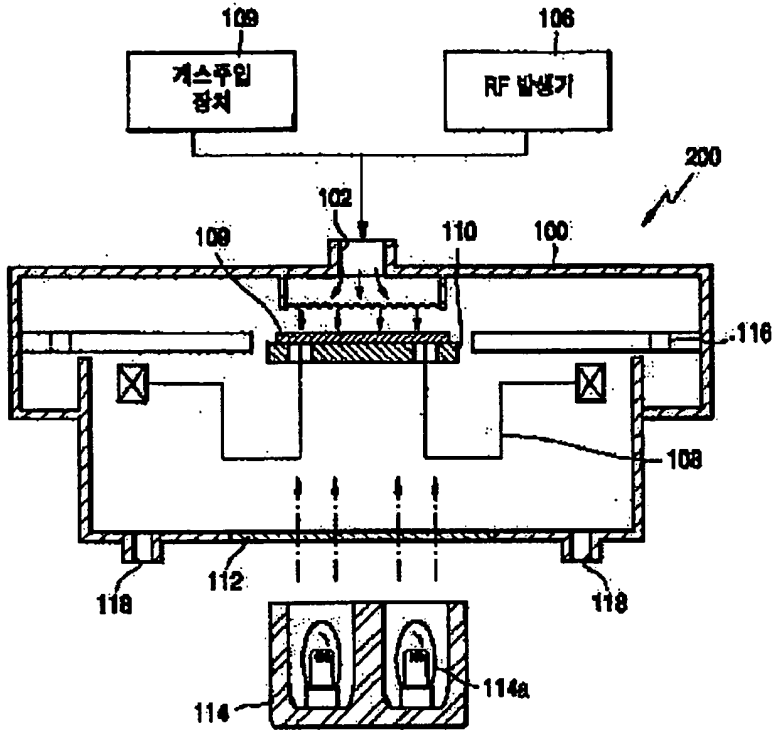
**형구항 39**

제 36 항에 있어서,

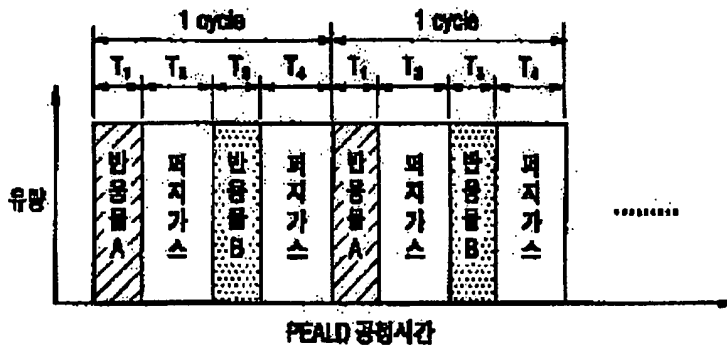
상기 반응물 B는 He, Ne, Ar, Kr, Xe 가스중 하나 이상을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 PEALD법을 이용한 박막 증착방법.

도면

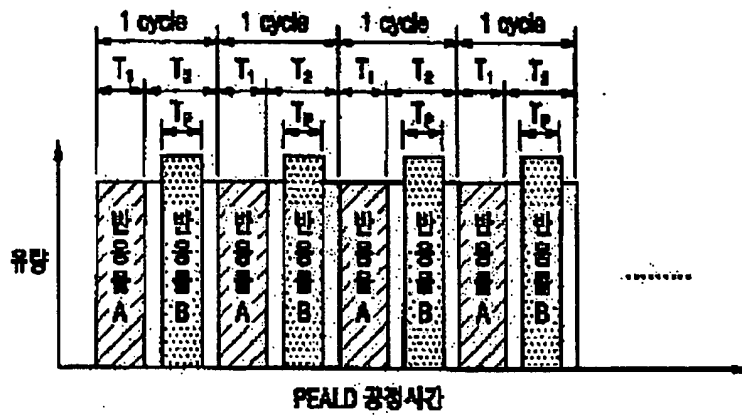
도면1



도면2



도면3



도면4

